

MP-1722 06  
H5

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-247093

(43)公開日 平成 6 年(1994) 9 月 6 日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 4 3 K 7/00

識別記号

庁内整理番号

8906-2C

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-38596

(22)出願日 平成 5 年(1993) 2 月 26 日

(71)出願人 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井 5 丁目 23 番 37 号

(72)発明者 長田 隆博

群馬県藤岡市立石 1091 番地 三菱鉛筆株式

会社研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 油性ボールペン

(57)【要約】

【構成】 着色剤および溶剤を主成分とする油性ボールペン用インキにおいて、溶剤が (1) 蒸気圧 0. 0 0 5 ~ 0. 5 mmHg (2 0 ℃) の主溶剤、および (2) 蒸気圧 0. 0 0 1 mmHg (2 0 ℃) 以下、単独で着色剤を分散もしくは溶解させる性質を有し、酸もしくは塩基性の官能基を持たず、かつ吸湿性の小さい補助溶剤からなる油性ボールペン用インキ。

【効果】 本発明の油性ボールペン用インキは、該インキをボールペンに充填しキャップなしで放置しても、書き出しがスムーズで描線のかすれを生じない。また、どのような用紙でも乾燥性が良好でスムーズな描線を描くことができる。また、ボールペンの腐蝕の問題も発生しない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤および溶剤を主成分とする油性ボールペン用インキにおいて、溶剤が（１）蒸気圧0.005～0.5mmHg（20℃）の主溶剤、および（２）蒸気圧0.001mmHg（20℃）以下、単独で着色剤を分散もしくは溶解させる性質を有し、酸もしくは塩基性の官能基を持たず、かつ吸湿性の小さい補助溶剤からなる油性ボールペン用インキ。

【請求項2】 （１）着色剤、（２）蒸気圧0.005～0.5mmHg（20℃）の主溶剤、および（３）蒸気圧0.001mmHg（20℃）以下、単独で着色剤を分散もしくは溶解させる性質を有し、酸もしくは塩基性の官能基を持たず、かつ吸湿性の小さい補助溶剤を含有する油性ボールペン用インキを具備するボールペン。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、油性ボールペン用インキおよびそれを用いたボールペンに関する。

【0002】従来より、ボールペン用インキの主溶剤として、アルコール、グリコールなどのアルコール類、グリコールエーテル類などが用いられており、たとえば、特公昭40-3378などに開示されている。しかしながら、これらの溶剤を用いたインキは蒸気圧や吸湿性が高いことから現在のボールペン先端構造ではキャップなしで放置すると書き出し時に描線がかすれたり筆記できないなどの現象を起こす欠点がある。その対策として、特公昭57-38692では吸湿性の少ない高沸点溶剤を用いたインキが開示されている。しかしながら、OA機器の普及に伴ってたくさん使用されるようになった平滑紙やコート紙などではインキの紙への浸透量が少ないため描線が乾燥せず紙面はもちろん手や衣類を汚してしまう欠点がある。

【0003】また、特公昭61-52872、63-25635ではそれぞれ添加剤として高沸点化合物を加えているが、前者は添加物が水溶性であること、後者は非極性の化合物であることにより共に主溶剤が蒸発した際に着色剤の溶解あるいは分散性が悪くキャップなしで放置した場合、筆記文字、描線のかすれなどの問題が発生する。ボールペンを長時間放置した場合、乾燥と吸湿により先端部分のインキ組成が変化し、固化もしくは流動性低下が起り、書き出し時の文字、描線のかすれやインキが出なくなると描線が描けなくなってしまうなどの問題を起こしてしまう。これらの改良をするために様々な試みが行われているが、大きな効果が認められなかったり、逆に描線乾燥性の低下やボールペン先端の腐蝕が促進するなどの問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、これらの従来のボールペンインキの問題点を解決することであり、キャップなしで放置した後でも描線の書き出しが

スムーズな保存安定性のすぐれたボールペン用インキおよびボールペンを提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、研究の結果、油性ボールペン用インキの溶剤を特定の蒸気圧を有する主溶剤と特定の性質を有する補助溶剤を組みあわせることによってボールペンをキャップなしで放置した後も筆記性がよいことを見出し、本発明の油性ボールペン用インキおよびボールペンを完成するに至った。すなわち、

【0006】本発明の油性ボールペン用インキは、着色剤および溶剤を主成分とする油性ボールペン用インキにおいて、溶剤が（１）蒸気圧0.005～0.5mmHg（20℃）の主溶剤、および（２）蒸気圧0.001mmHg（20℃）以下、単独で着色剤を分散もしくは溶解させる性質を有し、酸もしくは塩基性の官能基を持たず、かつ吸湿性の小さい補助溶剤からなることを特徴とする。

【0007】本発明のボールペンは、（１）着色剤、（２）蒸気圧0.005～0.5mmHg（20℃）の主溶剤、および（３）蒸気圧0.001mmHg（20℃）以下、単独で着色剤を分散もしくは溶解させる性質を有し、酸もしくは塩基性の官能基を持たず、かつ吸湿性の小さい補助溶剤を含有する油性ボールペン用インキを具備することを特徴とする。

【0008】本発明の油性ボールペン用インキに用いる主溶剤は蒸気圧0.005～0.5mmHg（20℃）、好ましくは0.01～0.2mmHg（20℃）の有機溶剤である。蒸気圧が0.005mmHg未満であると、吸収性の少ない紙に筆記した場合、乾燥が遅いため、紙面はもちろん、手や衣類を汚してしまう。0.5mmHgをこえるとペン先での乾燥による描線や筆記文字のかすれやインキが出なくなると描線が描けなくなる。主溶剤としてたとえばアルコール類、グリコール類、グリコールエーテル類があげられる。具体的にはベンジルアルコール（1mmHg/58℃）、ジプロピレングリコール（0.01mmHg以下/20℃、水溶）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（0.3mmHg/25℃）、プロピレングリコールモノフェニル（0.02mmHg/20℃）、エチレングリコールモノブチルエーテル（0.852mmHg/25℃）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル（0.01mmHg以下/20℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（0.03mmHg/20℃）〔ここで（）内は蒸気圧を示す。〕などがあげられる。

【0009】さらに、エチレングリコールモノフェニルエーテル（0.03mmHg/20℃）、エチレングリコールモノベンジルエーテル（0.02mmHg/20℃）、エチレングリコールモノ $\alpha$ -メチルベンジルエーテル（0.02mmHg/20℃）、エチレングリコールモノ $\alpha$ -ジメチルベンジルエーテル（0.02mmHg/20℃）

3

℃)、エチレングリコールモノメチルフェニルエーテル異性体混合物(0.02mmHg)、エチレングリコールモノジメチルフェニルエーテル異性体混合物(0.02mmHg/20℃)、エチレングリコールモノエチルフェニルエーテル異性体混合物(0.02mmHg/20℃)、エチレングリコールモノメチルベンジルエーテル異性体混合物(0.02mmHg/20℃)、エチレングリコールモノエチルベンジルエーテル異性体混合物(0.02mmHg/20℃)、エチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル(0.01mmHg/20℃)、エチレングリコールモノメンチルエーテル(0.02mmHg/20℃)、エチレングリコールモノジヒドロ $\alpha$ -テルビニルエーテル(0.02mmHg/20℃)、プロピレングリコールモノフェニルエーテル(0.03mmHg/20℃)、プロピレングリコールモノベンジルエーテル(0.03mmHg/20℃)、プロピレングリコールモノシクロヘキシルエーテル(0.04mmHg/20℃)、プロピレングリコールモノテルビニルエーテル(0.02mmHg/20℃)、

【0010】ジエチレングリコールモノフェニルエーテル(0.02mmHg/20℃)、ジエチレングリコールモノベンジルフェニルエーテル(0.02mmHg/20℃)、ジエチレングリコールモノエチルフェニルエーテル(0.02mmHg以下/20℃)、エチレングレールモノエチルベンジルエーテル(0.02mmHg以下/20℃)、ジエチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル(0.02mmHg/20℃)、ジエチレングリコールモノメンチルエーテル(0.02mmHg/20℃)、ジエチレングリコールモノジヒドロ $\alpha$ -テルビニルエーテル(0.02mmHg/20℃)、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル(0.02mmHg/20℃)、ジプロピレングリコールモノベンジルエーテル(0.02mmHg/20℃)、ジプロピレングリコールモノシクロヘキシルエーテル(0.03mmHg/20℃)、ジプロピレングリコールモノテルビニルエーテル(0.02mmHg/20℃)などがあげられる。

【0011】主溶剤の使用量はインキ中の50~95重量%である。50重量%未満になると、描線乾燥性が悪くなり、上限は着色剤や添加成分の関係で決定されるものであり特に規定するものではない。これらの主溶剤は、ボールペンインキとしての基本的な性能を確保するためのものであり、着色剤の溶解もしくは分散させることはもちろん、適度な描線の乾燥性を得るために必要なものである。

【0012】本発明の油性ボールペン用インキに用いる補助溶剤は、蒸気圧0.001mmHg(20℃)以下であり、単独で着色剤を分散もしくは溶解させる性質を有し、酸もしくは塩基性の官能基をもたない化合物であって、かつ、吸湿性の少ない溶剤であることが必要である。たとえば、アジピン酸ジオクチル(0.001mmHg/85℃、水微溶)、セバシン酸ジブチル(0.001

4

mmHg/71℃、水0.004重量%溶)、セバシン酸ジオクチル(5mmHg/240℃、水不溶)、グリセリン(0.0025mmHg/50℃)、ポリプロピレングリコール(分子量400~700)、グリセリン誘導体(たとえばポリオキシプロピトリオール、日本油脂(株)製“ユニオールTG1000”、“ユニオールTG-2000”など)などがあげられる。補助溶剤の使用量はインキの流出量や粘度などのインキ物性または着色剤などの固形分量により異なるが0.1~30重量%で用いられ、好ましくは0.5~20重量%である。それは0.1重量%以下であると効果が少なすぎ、30重量%以上だと描線の乾燥性が悪くなるためである。

【0013】本発明の油性ボールペン用インキに用いる着色剤は、通常、筆記具や塗料用インキに使用される染料や顔料を使用することが可能である。染料としては、塩基性染料、酸性染料、直接染料などはもちろん可溶化やマイクロカプセル化したものなどでも構わない。例えば、バリファストブラック#1802、同#1805、同#3820、バリファストバイオレット#1701、バリファストイエローAUM、同#3104、スピロンバイオレットC-RH、スピロンブラックCMH special、スピロニエローC-GNH、スピロンオレンジGRH、スピロンレッドBEH、オーラミン、ローダミン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレット、ビクトリアブルーBOHなどが挙げられる。

【0014】また、顔料としては、無機顔料や有機顔料をそのまま用いても良いし、樹脂や界面活性剤などで表面改質した加工顔料や分散トナーを使用しても構わない。例えば、酸化チタン、カーボンブラック、フタロシアニン系、アゾ系、アンスラキノン系、キナクリドン系、マイクロリースカラー(チバガイギー(株)製)、フジASカラー(富士色素(株)製)などがあげられる。添加量については特に制限はなく着色剤の溶解度や分散力に応じた量又は所望の色相や濃度に適した量であればよいが、この量は添加量が多すぎると筆記性能が悪くなり、少量の場合は筆記性能はよいがボールペンとしての描線の発色が悪くなる欠点がある。通常1~40重量%の範囲で用いられる。

【0015】本発明の油性ボールペン用インキには、必要に応じて、樹脂、防腐剤、防敵剤などの油性インキ組成物に慣用されている助剤を含有させても良い。

【0016】たとえば、樹脂としては、通常の油性ボールペンインキに慣用されている樹脂、例えばケトン樹脂、スルフォアミド樹脂、マレイン酸樹脂、エステルガム、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ロジン、ポリビニルピロリドンなどが用いられる。これらの樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよく、その配合量は、インキ組成物全量に対して、0.1~40重量%範囲である。これらの樹脂はイ

インキの粘度を調整したり、着色剤の固着性、耐水性や、分散安定性などを向上させる作用をする。

【0017】本発明のボールペンは、ボール、チップホルダーからなるペン先、インキ収容管、ペン軸などから構成され、該インキ収容管に前記した本発明のボールペン用インキを充填したものである。

#### 【0018】

【実施例】実施例によって本発明を更に詳細に説明する。インキの評価テストは下記のように行なった。また、試験に用いたボールペンは、内径2.0mmのポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ（ボールは超硬合金で、直径0.7mmである）を有するものである。このボールペンに実施例、比較例で得られたインキを充填し、下記の試験を行なった。

【0019】初筆性：温度25℃、湿度65±5%の恒温室内にて、荷重200g、筆記速度4.5m/min、筆記角度60°で直線を30cm筆記し、書き出し時の描線のかすれ長さをつぎの条件で試験した。

初期テスト…インキを充填直後に筆記した。

加熱促進テスト…50℃ドライの恒温槽に90日放置後\*20

・染料〔“バリファストブラック#3820”

オリエント化学工業(株)製〕

10 (部)

・ベンジルアルコール

13

・プロピレングリコールモノエチルエーテル

62

・セバシン酸ジオクチル

10

・ポリビニルピロリドン〔“PVP K30”GAF社製〕

5

#### 【0022】実施例2

※結果を表1に示す。

下記の配合で油性ボールペン用インキを調製した。試験※

・カーボンブラック〔“MA-100”三菱化成(株)製〕

10 (部)

・ポリビニルブチラール〔“エスレックBL-1”

積水化学工業(株)製〕

8

・ジプロピレングリコール

42

・トリプロピレングリコールモノメチルエーテル

25

・グリセリン誘導体〔“ユニオールTG-1000”

日本油脂(株)製〕

15

#### 【0023】比較例1

★結果を表1に示す。

下記の配合で油性ボールペン用インキを調製した。試験★

・染料〔“オイルスカーレット308”オリエント化学工業(株)製〕

15 (部)

・ケトン樹脂〔“ハイラック111”日立化成(株)製〕

35

・ジフェニルアルキル〔“ハイゾールSAS-295”

日本石油化学(株)製〕

50

#### 【0024】比較例2

結果を表1に示す。

下記の配合で油性ボールペン用インキを調製した。試験

・カーボンブラック〔“MA-100”三菱化成(株)製〕

18 (部)

・ベンジルアルコール

30

・エチレングリコールモノブチルエーテル

28

・オレイン酸

5

・ソルビタンモノオレエート

2

・ポリイソブチレンオリゴマー(分子量約700)

3

・ケトン樹脂〔“ハイラック110H”日立化成工業(株)製〕

14

\*筆記した。

多湿促進テスト…35℃80%の恒温槽に90日放置後筆記した。

かすれないものを◎、かすれ2cm以下を○、3cm以上で30cm未満を△、30cm筆記してもインキが出ないものを×で示した。

【0020】描線乾燥性：PPC用紙、コート紙、葉書用紙のそれぞれについて行った。用紙に筆記後に描線を擦った時、描線が流れなくなるまでの時間を比較し、5秒未満を◎、5～30秒を○、30秒～3分を△、3分以上を×と判定した。

腐蝕テスト：インキをボールペンに組立、50℃80%の恒温槽に90日放置した後、ボールやチップホルダーを顕微鏡にて観察し、観察されないものを○、腐食が認められるが筆記は可能なものを△、腐食が観察され、正常な筆記ができないものを×と判定した。

#### 【0021】実施例1

下記の配合で油性ボールペン用インキを調製した。試験結果を表1に示す。

## 【0025】比較例3

\*結果を表1に示す。

下記の配合で油性ボールペン用インキを調製した。試験\*

・染料	
〔“バリファストブルー1607” オリエント化学工業(株)〕	20 (部)
・フェニルグリコール	25
・ベンジルアルコール	12
・ケトン樹脂〔“ハイラック110H” 日立化成工業(株)製〕	25
・ポリエチレングリコール (15) モノオレエート	
(グリコール1モルに対してエチレンオキサイド1.5モル付加した重合体)	18

## 【0026】比較例4

※結果を表1に示す。

下記の配合で油性ボールペン用インキを調製した。試験※

・バリファストブラック#3820 (実施例1と同じ)	10 (部)
・ベンジルアルコール	15
・エチレングリコールモノブチルエーテル	65
・セバシン酸ジオクチル	5
・ポリビニルピロリドン〔“PVP K30” GAF社製〕	5

## 【0027】比較例5

★結果を表1に示す。

下記の配合で油性ボールペン用インキを調製した。試験★

・染料〔“バリファストブラック#3820 (実施例1と同じ)”〕	10 (部)
・ベンジルアルコール	15
・ジプロピレングリコール	70
・ポリビニルピロリドン〔“PVP K-30” GAF社製〕	5

## 【0028】比較例6

☆結果を表1に示す。

下記の配合で油性ボールペン用インキを調製した。試験☆

・カーボンブラック〔“MA-100” 三菱化成(株)製〕	10 (部)
・ポリビニルブチラール	
〔“エスレックB BM-1” 積水化学工業(株)製〕	8
・ジプロピレングリコール	7
・トリプロピレングリコールモノメチルエーテル	25
・グリセリン誘導体〔“ユニオールTG-1000”	
日本油脂(株)製〕	50

## 【0029】

【表1】

試験項目		実施例		比較例					
		1	2	1	2	3	4	5	6
初筆性	初期テスト	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	加熱促進テスト	○	◎	△	△	○	△	×	◎
	多湿促進テスト	○	◎	○	△	△	△	△	◎
描線乾燥性	PPC用紙	◎	◎	△	○	○	◎	○	○
	コート紙	○	○	×	△	△	○	○	×
	葉書用紙	◎	○	△	○	○	○	○	△
腐蝕テスト		◎	◎	○	×	△	△	×	○
直流テスト		○	◎	○	○	×	△	◎	○

## 【0030】

50 【発明の効果】本発明の油性ボールペン用インキは、該

インキをボールペンに充填しキャップなしで放置しても、書き出しがスムーズで描線のかすれを生じない。また、どのような用紙でも乾燥性が良好でスムーズな描線

を描くことができる。また、ボールペンの腐蝕の問題も発生しない。